

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①① N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 793 164

②① N° d'enregistrement national : 99 05872

⑤① Int Cl<sup>7</sup> : B 01 D 53/92, B 01 D 53/94, B 01 J 20/02, 20/04, 20/06, 20/08, 20/18, 23/40, C 01 G 25/00, C 01 F 17/00 // (B 01 J 23/40, 103:66, 103:68, 103:72, 101:32, 103:18, 103:26, 103:34, 103:12, 103:54, 103:64) B 01 D 175:10

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 07.05.99.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 10.11.00 Bulletin 00/45.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦① Demandeur(s) : ECIA EQUIPEMENTS ET COMPOSANTS POUR L'INDUSTRIE AUTOMOBILE — FR, RHODIA CHIMIE — FR et RENAULT — FR.

⑦② Inventeur(s) : BOULY CHRISTOPHE, PONTIER THIERRY, SARDA CHRISTIAN, FRITZ ARNO, HEDOUIN CATHERINE, SEGUELONG THIERRY, MORAL NAJAT, GUYON MARC et BERT CHRISTIAN.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET LAVOIX.

⑤④ COMPOSITION D'EPURATION DES GAZ D'ECHAPPEMENT D'UN MOTEUR A COMBUSTION INTERNE.

⑤⑦ Composition d'épuration des gaz d'échappement d'un moteur à combustion interne pouvant effectuer la combustion d'un combustible avec des rapports air-combustible pauvres, comprenant des moyens absorbant les NO<sub>x</sub> présents dans les gaz d'échappement, en présence d'un excès d'oxygène et qui libèrent les NO<sub>x</sub> absorbés lorsque la concentration en oxygène des gaz d'échappement diminue, caractérisée en ce que les moyens absorbant les NO<sub>x</sub> comprennent au moins une composition comprenant au moins un support et au moins une phase active à base de manganèse et en ce qu'en outre, une fonction de réduction et/ou de catalyseur trois voies est incorporée à la composition absorbant les NO<sub>x</sub>.

FR 2 793 164 - A1



La présente invention concerne les compositions de traitement de gaz d'échappement de moteurs à combustion interne.

Dans les systèmes d'échappement de véhicules automobiles, on utilise des catalyseurs pour convertir le monoxyde de carbone, les hydrocarbures et  
5 les oxydes d'azote  $\text{NO}_x$  produits au cours du fonctionnement du moteur, en gaz mieux acceptables pour l'environnement.

Lorsque le moteur fonctionne avec un rapport air/combustible stoechiométrique ou légèrement riche, c'est-à-dire entre environ 14,7 et 14,4 des catalyseurs contenant du palladium, du platine et du rhodium ou des mélanges  
10 ou alliages de ces métaux sont capables de convertir efficacement les trois familles de gaz simultanément.

De tels catalyseurs sont souvent appelés catalyseurs trois voies.

Pour permettre de réaliser des économies de combustible, il est cependant souhaitable de faire fonctionner les moteurs dans des conditions de  
15 combustion pauvre dans lesquelles le rapport air/combustible est supérieur à 14,7 et généralement compris entre 19 et 27.

Les catalyseurs trois voies sont capables de convertir le monoxyde de carbone et les hydrocarbures mais ne sont pas efficaces pour la réduction des  $\text{NO}_x$  produits pendant un fonctionnement à combustion pauvre.

En effet, les catalyseurs à trois voies traditionnels requièrent des proportions très strictes entre les agents oxydants et les agents réducteurs et ne  
20 peuvent donc traiter par conversions catalytiques les  $\text{NO}_x$  des gaz d'échappement lorsque ces derniers présentent un excès d'oxygène.

Pour résoudre ce problème, on a développé des dispositifs d'épuration  
25 des gaz d'échappement comportant des pièges à  $\text{NO}_x$ . Le principe de ces dispositifs, notamment celui décrit dans le brevet EP-560 991, est d'absorber les  $\text{NO}_x$  produits lors du fonctionnement du moteur en mélange pauvre.

Cette absorption des  $\text{NO}_x$  est obtenue en faisant traverser un monolithe imprégné de substances absorptrices par le flux des gaz d'échappement  
30 s'échappant des chambres de combustion. Ces substances sont principalement formées d'éléments alcalins ou alcalino-terreux et de catalyseurs d'oxydation. Les oxydes d'azote  $\text{NO}_x$ , préalablement oxydés en  $\text{NO}_2$  par des catalyseurs appropriés tels que le platine, sont absorbés à la surface des éléments alcalins ou alcalino-terreux par formation de nitrates.

La capacité et la durée de stockage sont forcément limitées, ce qui impose d'effectuer périodiquement des régénérations, couramment appelées purges. Elles ont pour double objectif de libérer les  $\text{NO}_x$  ainsi piégés et de réduire les oxydes d'azote en composés non polluants (azote).

5 Cette étape de purge se déroule grâce à une stratégie moteur adaptée permettant de générer un milieu à faible teneur en oxygène et contenant des quantités importantes d'agents réducteurs ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  ou  $\text{HC}$ ). La réduction des  $\text{NO}_x$  est alors assurée par l'ajout d'une fonction réductrice, souvent à base de platine ou de rhodium, sur le monolithe.

10 On sait que certains matériaux alcalins tels que le baryum, le potassium ou le strontium en combinaison avec du platine sont capables d'emmagasinier ou d'absorber des oxydes d'azote dans des conditions d'excès d'oxygène.

Ces pièges à  $\text{NO}_x$  sont particulièrement intéressants en raison de leur capacité d'éliminer les  $\text{NO}_x$  des gaz d'échappement de moteurs à combustion  
15 pauvre.

De tels systèmes d'épuration des gaz d'échappement, s'ils permettent bien d'obtenir des efficacités compatibles avec les niveaux nécessaires pour atteindre les normes législatives, par un fonctionnement adapté des alternances entre les phases d'absorption et les phases dites de régénération, présentent un  
20 certain nombre d'inconvénients.

Il est apparu que les pièges à  $\text{NO}_x$  actuellement connus présentent un certain nombre d'inconvénients. Ils requièrent des niveaux élevés de métaux précieux puisque ces métaux précieux participent à la fois aux réactions de stockage des  $\text{NO}_x$  et à leur réduction. Ils sont donc très chers à fabriquer.

25 Par ailleurs, les pièges à  $\text{NO}_x$  actuels sont très sensibles à un empoisonnement par le soufre (issu du soufre initialement présent dans le carburant). En effet, les oxydes de soufre se substituent du fait de la présence des catalyseurs d'oxydation, par un procédé très similaire à celui responsable de la formation de nitrates, aux oxydes de  $\text{NO}_x$  à la surface des éléments alcalins et alcalino-terreux. L'activité de piégeage diminue alors graduellement au cours du  
30 temps et il est nécessaire de développer des stratégies de purge du soufre, stratégies fortement consommatrices d'agents réducteurs et en particulier de carburant.

On a donc mis au point des pièges à  $\text{NO}_x$  comprenant un support poreux et des catalyseurs comprenant le manganèse et le potassium.

Le support poreux peut être réalisé en alumine, en un oxyde de cérium, en un oxyde de zirconium, ou en zéolite.

5 On a déjà prévu d'associer un piège à  $\text{NO}_x$  du type décrit ci-dessus, un catalyseur trois voies placé dans une ligne d'échappement en amont du piège à  $\text{NO}_x$ .

Dans un tel agencement, le catalyseur trois voies étant monté près du moteur, chauffe rapidement et assure une conversion efficace des émissions en  
10 démarrage à froid.

Ensuite, lorsque le moteur est chaud, le catalyseur trois voies élimine les hydrocarbures, le monoxyde de carbone et les oxydes d'azote des gaz d'échappement pendant le fonctionnement stoechiométrique et les hydrocarbures et le monoxyde de carbone pendant le fonctionnement à combustion pauvre.

15 Le piège à  $\text{NO}_x$  placé en aval du catalyseur trois voies intervient lorsque la température des gaz d'échappement lui permet d'atteindre une efficacité maximale.

On a également envisagé de placer un catalyseur trois voies en aval du piège à  $\text{NO}_x$ .

20 Le fait de placer dans une ligne d'échappement un piège à  $\text{NO}_x$  et un catalyseur trois voies en amont et/ou en aval de celui-ci, nécessite pour ces composés des conditionnements à inclure dans une ligne d'échappement de façon séparée, ce qui accroît l'encombrement du système et par conséquent son prix de revient.

25 L'invention vise à créer une composition de traitement des gaz d'échappement d'un moteur à combustion interne qui tout en étant d'une efficacité accrue par rapport aux compositions connues soit d'un prix de revient réduit en particulier en ce qui concerne son conditionnement en vue de son incorporation dans une ligne d'échappement d'un véhicule automobile.

30 Elle a donc pour objet une composition d'épuration des gaz d'échappement d'un moteur à combustion interne pouvant effectuer la combustion d'un combustible avec des rapports air-combustible pauvres, comprenant des moyens absorbant les  $\text{NO}_x$  présents dans les gaz d'échappement, en présence d'un excès d'oxygène et qui libèrent les  $\text{NO}_x$  absorbés lorsque la concentration en oxy-

gène des gaz d'échappement diminue, caractérisée en ce que les moyens absorbant les  $\text{NO}_x$  comprennent au moins une composition comprenant au moins un support et au moins une phase active à base de manganèse et en ce qu'en outre, une fonction de réduction et/ou de catalyseur trois voies est incorporée à la composition absorbant les  $\text{NO}_x$ .

Suivant d'autres caractéristiques de l'invention :

- la fonction réduction et/ou de catalyseur trois voies est incorporée à la composition absorbant les  $\text{NO}_x$  sous une même formulation catalytique,
- la fonction réduction et/ou de catalyseur trois voies est incorporée à la composition absorbant les  $\text{NO}_x$  sous différentes formulations catalytiques déposées sur un même substrat.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre.

Les moyens absorbant les  $\text{NO}_x$  pour moteur à combustion pauvre comprennent une phase active (ou supportée) contenant du manganèse et au moins un élément alcalin et/ou alcalino-terreux et/ou terre rare.

De préférence :

- l'élément alcalin est le sodium ou le potassium,
- l'élément alcalino-terreux est le baryum ou le strontium,
- l'élément terre rare est l'Yttrium ou un lanthanide.

Les éléments précités sont mélangés ou sont sous forme de solutions solides entre au moins deux desdits éléments;

Les proportions desdits éléments sont telles que globalement  $\text{Mn} = 2$  à 50% at et de préférence 5 à 30% at de l'ensemble support + phase active.

$\text{K}$  et/ou terre rare = 1 à 50% et de préférence 5 à 30% de l'ensemble support + phase active.

Le support contient au moins un des composés suivants :

- l'alumine et/ou des zéolites et/ou des oxydes de cérium et/ou de zirconium.

Le support est sous la forme d'une combinaison ou d'une solution solide d'au moins deux des composés choisis parmi d'alumine, les zéolites et les oxydes de cérium et de zirconium.

Le support présente l'une des compositions suivantes :

a) un mélange ou une solution solide de  $\text{CeO}_2$  -  $\text{ZrO}_2$  avec  $\text{Ce/Zr} \geq 1$ .

b) une solution solide de  $Ce_xZr_yM_zO_2$  avec  $1 \leq x/y \leq 19$  et  $0 \leq Z \leq 0,3$  et  $M = Sc, Y$  ou terre rare.

Ce support est également caractérisé par une porosité importante et par une surface spécifique comprise entre 5 et 300 m<sup>2</sup>/g.

5 De façon générale:

1) lorsqu'on dépose la phase active sous forme de dépôts successifs, on procède de manière à déposer en premier lieu un mélange contenant la majorité du Mn, puis un mélange contenant la majorité du K et/ou des alcalino-terreux, des alcalins ou des terres rares;

10 2) le rapport pondéral phase active/support est inférieur à 1.

La fonction réductrice et/ou de catalyseur trois voies TWC est composée de la manière suivante.

**Métaux précieux :** Groupe VIII du tableau périodique Pt; Pd et Rh avec des teneurs :

15 Pt : de 0,03 à 4 g/l, préférentiellement entre 0,3 et 1,9 g/l

Pd : de 0,03 à 5,6 g/l, préférentiellement entre 0,3 et 4 g/l

Rh: de 0,03 à 1,2 g/l, préférentiellement entre 0,07 et 0,6 g/l.

La fonction réductrice et/ou de catalyseur trois voies TWC est optimisée par les associations suivantes sur un même catalyseur : Pt/Rh, Pd/Rh et  
20 Pt/Pd/Rh.

Les métaux précieux peuvent être déposés sur le monolithe déjà enduit de support ou "washcoat", ensemble ou successivement et de préférence dans certaines couches, s'il s'agit de technologie multicouches.

Dans ce dernier cas, au moins une couche de support ou "washcoat"  
25 peut ne supporter aucun des métaux précieux précités, les autres couches pouvant en supporter entre un et trois avec des teneurs et des proportions différentes.

Ils peuvent aussi être déposés préalablement à l'enduction sur au moins une des poudres du support.

30 Le même support peut être imprégné de plusieurs métaux précieux, soit séparément (par exemple le premier métal est imprégné sur une fraction du support et le deuxième métal, sur la fraction restante du même support), soit ensemble ou successivement sur la même partie du support.

**Supports :** Ils sont de deux types :

Parmi les oxydes réfractaires connus de l'homme de l'art pour ce type d'application, on utilise préférentiellement l'alumine : entre 20 et 250 g/l et de préférence entre 50 et 150 g/l.

- 5 L'alumine gamma est utilisée de préférence, mais aussi de l'alumine alpha, delta, etha, kappa et theta peuvent aussi être présentes sur le support avec une surface spécifique de 1 à 300 m<sup>2</sup>/g et de préférence entre 10 et 200 m<sup>2</sup>/g.

- 10 Cette alumine peut être stabilisée thermiquement par ajout d'un ou de plusieurs dopants tels que les oxydes de métaux alcalino-terreux, de préférence Ba et Sr ou les oxydes de terres rares, de préférence le La et Ce.

La teneur totale de ces dopants est comprise entre 1 et 15% en poids de préférence entre 3 et 10%.

**Constituants de stockage d'oxygène.**

- 15 La teneur de ces constituants est comprise entre 10 et 200 g/l, de préférence entre 20 et 100 g/l d'oxydes Cérium ou de Ce-Zr préformés pouvant être dopés. Ces oxydes peuvent contenir entre 10 et 90% en poids d'oxyde de Ce et de 10 à 90% d'oxyde de Zr et entre 1 et 20% de dopants. Les dopants possibles sont de préférence des oxydes de terres rares, de préférence La, Pr, 20 Nd, ainsi que l'Yttrium. Plusieurs dopants ou promoteurs peuvent se trouver présents dans le même oxyde de Ce-Zr.

- 25 Plusieurs oxydes de Ce-Zr de compositions différentes peuvent se retrouver dans une même technologie et dans le cas d'une technologie multicouche, chaque couche peut en contenir plusieurs, de compositions différentes, aussi bien à l'intérieur d'une même couche qu'entre les différentes couches.

D'autre part, au moins une des couches peut ne pas contenir ce type de composé.

**\* Eléments fixateurs de H<sub>2</sub>S :**

- 30 La fonction réductrice et/ou de catalyseur trois voies contient 0 à 50 g/l maximum, de préférence entre 10 et 30 g/l de tels éléments fixateurs.

Les oxydes préférés pour cette fonction sont les oxydes de Ni, Cu et Mn et peuvent être utilisés seuls ou en association, tels quels ou déposés sur un ou plusieurs supports précités, mais aussi sur l'oxyde de cerium.

Ces composés peuvent être enduits dans une couche spécifique ne comportant pas de métaux précieux.

La fonction de réduction et/ou de catalyseur trois voies TWC, telle que décrites ci-dessus peut être déposée sous la forme d'une monocouche ou sous  
5 forme multicouche sur un substrat.

Le produit piège à  $\text{NO}_x$  tel que décrit ci-dessus peut être déposé sous la forme d'une monocouche ou sous forme multicouche sur ce même substrat ou alors combiné à la fonction réduction et/ou catalyseur trois voies TWC puis déposé.

10 Une combinaison de type sandwich de ces deux fonctions est également envisageable. Elle peut être réalisée par dépôt de chacune de ces fonctions sur des supports séparés et assemblage desdits supports par superposition.

Les deux fonctions piège à  $\text{NO}_x$  et réduction et/ou catalyseur trois voies telles que décrites précédemment sont déposées sur le même substrat à  
15 canaux parallèles, préférentiellement un substrat en cordiélite dans les proportions suivantes :

- piège à  $\text{NO}_x$  de 25 à 500 g/l préférentiellement entre 100 et 300 g/l,
- réduction et/ou catalyseur trois voies de 25 à 300 g/l préférentiellement de 50 à 150 g/l,
- 20 - soit une charge totale de 50 à 800 g/l.

#### Exemples :

On va donner ci-après des exemples de réalisation d'une formulation présentant des propriétés de piège à  $\text{No}_x$  et de réduction et/ou de catalyseur trois voies TWC.

#### 25 Exemple 1:

La fonction piège à  $\text{No}_x$  est constituée d'une composition K-Mn-CeO<sub>2</sub> enduite sur un substrat à canaux parallèles de type cordiélite avec une charge de 50 g/l.

La fonction de catalyseur trois voies TWC est constituée de la manière  
30 suivante :

- dépôt de 0,56% de Rh sur un support Ce-Zr présentant une structure solide avec 20% de cérium et 80% de zircone et mélangé : charge 25 g/l.
- dépôt de 0,56% de Pd sur un support Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabilisé par un dopant Ba : charge de 125 g/l.



La formulation présente donc une composition totale de 200 g/l de phase active sur un substrat céramique en cordiélite, décomposée en 50 g/l de fonction piège à NO<sub>x</sub> et 150 g/l de fonction réduction et/ou de catalyseur trois voies TWC.

- 5 La formulation ainsi décrite a été enduite sous la forme d'une monocouche sur ledit substrat en cordiélite avec une charge de phase active de 200 g/l.

Le catalyseur ainsi obtenu est vieilli à 875°C durant 6h sous une composition rédox (CO, O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O).

- 10 Les résultats d'évaluation obtenus lors de test catalytiques sont les suivants :

Tests catalytiques des fonctions de catalyseur trois voies TWC

Test de température d'amorçage

- 15 La composition du gaz sur lequel on a procédé au test de température d'amorçage est donnée dans le tableau I.

**TABLEAU I**

Composition du gaz testé.

Test réalisé par balayage thermique entre 200 et 450°C

COMPOSANT	unité	richesse	
		0,9800	1,0200
CO <sub>2</sub>	%	14	14
H <sub>2</sub> O	%	10	10
CO	%	0,4	1,4
O <sub>2</sub>	%	0,775	0,484
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	ppm	375	375
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	ppm	125	125
NO	ppm	950	950
N <sub>2</sub>	%	74,68	73,97

20

VVH= 70 000 h<sup>-1</sup>

vitesse volumique horaire

## Résultats des tests de température d'amorçage :

T° d'amorçage (R=1,02)

		CO	HC	NO <sub>x</sub>
	KMnCe seul	n(*)	n(*)	n(*)
5	TWC seul	310°C	304°C	331°C
	Invention	304°C	300°C	324°C
	n(*) non mesurable			

Test de richesse

- 10 La composition du gaz sur lequel on a procédé au test de richesse est donnée dans le tableau II.

TABLEAU II

- 15 Composition du gaz testé.  
Test effectué à une température de 465°C.  
Richesse variant entre 1,04 et 0,97.

COMPOSANT	unité	teneurs
CO2	%	14
H2O	%	10
CO	%	1,4
O2	%	0,085 à 1,46
C3H6	ppm	375
C3H8	ppm	125
NO	ppm	950
N2	%	74,37 à 72,995

- 20 VVH= 70 000 h<sup>-1</sup>  
perturbation fréquence 0,5 Hertz  
amplitude +/-3%

## Résultats

### % de conversion du point d'isoconversion

	CO	HC	NO <sub>x</sub>
Piège à NO <sub>x</sub> KMnCe	n(*)	n(*)	n(*)
5 TWC seul	97,6	99,1	97,6
Invention	99,0	99,9	99,0
n(*) non mesurable			

### Tests catalytiques des fonctions piège à NO<sub>x</sub> :

10

conditions expérimentales : .. VVh = 70.000 h<sup>-1</sup>, 10%H<sub>2</sub>O, 500 ppm NO, 10%O<sub>2</sub>, 10%CO<sub>2</sub>.

### Résultats

15

### NO<sub>x</sub> piégé en mg/litre de catalyseur en 30 sec.

	300°C	350°C	400°C	450°C
KMnCe seul	19	35	25	14
TWC seul	n(*)	9	56	60
Invention	49	64	88	78
n(*) non mesurable				

20

L'activité du TWC seul dans certaines conditions de température s'explique par la présence de Baryum.

La composition de traitement des gaz d'échappement suivant l'invention présente vis à vis des compositions connues, les avantages suivants.

25

La synergie des divers constituants de la composition permet :

- de meilleures performances de la fonction catalyseur trois voies TWC grâce à l'optimisation des produits pour le stockage de l'oxygène (OSC) contenus dans le piège à NO<sub>x</sub> comme CeO<sub>2</sub> de l'exemple ou tout autre produit (Ce-Zr ...) qui élargissent la fenêtre d'activité en balayage (scan) et la conversion au point d'iso-conversion PI.

30

- de meilleures performances en capacité de stockage de NO<sub>x</sub> en grammes par litre de catalyseur ainsi que l'élargissement de la fenêtre de température par l'utilisation optimale des métaux précieux contenus dans la fonction de catalyseur trois voies TWC qui favorise la transformation de NO en NO<sub>2</sub> de préférence à basse température.

35

Du fait de l'augmentation des performances, il est possible de réduire de façon significative le volume catalytique ou le nombre de pots catalytiques.

- Elle assure un meilleur traitement des  $\text{NO}_x$  (réduction) désorbés par le piège à  $\text{NO}_x$  du fait de la proximité de la fonction réduction incorporée qui est déposée sur le même substrat.
- 5

### REVENDEICATIONS

1. Composition d'épuration des gaz d'échappement d'un moteur à combustion interne pouvant effectuer la combustion d'un combustible avec des rapports air-combustible pauvres, comprenant des moyens absorbant les NO<sub>x</sub> présents dans les gaz d'échappement, en présence d'un excès d'oxygène et qui libèrent les NO<sub>x</sub> absorbés lorsque la concentration en oxygène des gaz d'échappement diminue, caractérisée en ce que les moyens absorbant les NO<sub>x</sub> comprennent au moins une composition comprenant au moins un support et au moins une phase active à base de manganèse et en ce qu'en outre, une fonction de réduction et/ou de catalyseur trois voies est incorporée à la composition absorbant les NO<sub>x</sub>.

2. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que la fonction réduction et/ou de catalyseur trois voies est incorporée à la composition absorbant les NO<sub>x</sub> sous une même formulation catalytique.

3. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que la fonction réduction et/ou de catalyseur trois voies est incorporée à la composition absorbant les NO<sub>x</sub> sous différentes formulations catalytiques déposées sur un même substrat.

4. Composition suivant l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que les moyens absorbant les NO<sub>x</sub> pour moteur à combustion pauvre comprennent une phase active (ou supportée) contenant du manganèse et au moins un élément alcalin et/ou alcalino-terreux et/ou terre rare.

5. Composition suivant la revendication 4, caractérisée en ce que l'élément alcalin est le sodium ou le potassium.

6. Composition suivant l'une des revendications 4 et 5, caractérisée en ce que l'élément alcalino-terreux est le baryum ou le strontium.

7. Composition suivant l'une des revendications 4 à 6, caractérisée en ce que l'élément terre rare est l'Yttrium ou un lanthanide.

8. Composition suivant l'une des revendications 4 à 7, caractérisée en ce que lesdits éléments entrant dans la composition des moyens absorbant les NO<sub>x</sub> sont sous forme de mélange ou de solutions solides entre au moins deux desdits éléments.

9. Composition suivant l'une des revendications 5 à 8, caractérisée en ce que les proportions desdits éléments sont telles que globalement Mn = 2 à

50% at et de préférence 5 à 30% at de l'ensemble support + phase active et K et/ou terre rare = 1 à 50% et de préférence 5 à 30% de l'ensemble support + phase active.

5 10. Composition suivant l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que le support contient au moins un des composés suivants :

- l'alumine et/ou des zéolites et/ou des oxydes de cérium et/ou de zirconium.

10 11. Composition suivant l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que le support est sous la forme d'une combinaison ou d'une solution solide d'au moins deux des composés choisis parmi d'alumine, les zéolites et les oxydes de cérium et de zirconium.

12. Composition suivant l'une des revendications 10 et 11, caractérisée en ce que le support comprend un mélange ou une solution solide de  $\text{CeO}_2$  -  $\text{ZrO}_2$  avec  $\text{Ce/Zr} \geq 1$ .

15 13. Composition suivant l'une des revendications 10 et 11, caractérisée en ce que le support comprend un mélange ou une solution solide de  $\text{Ce}_x\text{Zr}_y\text{M}_z\text{O}_2$  avec  $1 \leq x/y \leq 19$  et  $0 \leq z \leq 0,3$  et  $\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}$  ou terre rare.

20 14. Composition suivant l'une des revendications 1 à 13, caractérisée en ce que la fonction réduction et/ou de catalyseur trois voies comprend sur un même catalyseur :

- un ou plusieurs métaux précieux Pt, Pd, Rh,

25 - des supports, oxydes réfractaires de préférence  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopé ou non par des éléments alcalino-terreux, de préférence Ba, Sr ou des oxydes de terres rares, et/ou des oxydes de type  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  ou Ce-Zr préformés pouvant être dopés préférentiellement par des oxydes de terres rares et/ou d'Yttrium et/ou des oxydes stockeurs d'oxygène préférentiellement  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  ou des oxydes de Ce-Zr préformés pouvant être dopés préférentiellement par des oxydes de terres rares et/ou d'Yttrium, et/ou des éléments fixateurs de  $\text{H}_2\text{S}$  parmi les éléments ou oxydes de Ni, Mn, Cu.

30 15. Composition suivant l'une des revendications 1 à 14, caractérisée en ce que la fonction de réduction et/ou de catalyseur trois voies TWC est déposée sous la forme d'une monocouche ou sous une forme multicouche sur un substrat, tandis que le produit piège à  $\text{NO}_x$  est déposé sous la forme d'une mo-

nocouche ou sous forme multicouche sur ce même substrat ou bien combiné à la fonction réduction et/ou catalyseur trois voies puis déposé sur ledit substrat.

- 5 16. Composition suivant l'une des revendications 1 à 15, caractérisée en ce que la fonction de réduction et/ou de catalyseur trois voies et le produit piège à  $\text{NO}_x$  forment une combinaison de type sandwich par dépôt sur des supports séparés et assemblage desdits supports par superposition.

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la rechercheN° d'enregistrement  
national 2793164FA 573405  
FR 9905872

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	FR 2 738 756 A (RHONE POULENC CHIMIE), 21 mars 1997 (1997-03-21)  * page 3, ligne 1,16; revendications 1-7,12-14 *	1-4, 7-11, 14-16
X	EP 0 613 714 A (TOYOTA MOTOR CO LTD ;CATALER IND CO (JP); TOYODA CHUO KENKYUSHO KK) 7 septembre 1994 (1994-09-07) * page 4, ligne 17 - ligne 30; revendications 2,5 *	1,2,4,5, 15
A	EP 0 764 460 A (FORD WERKE AG ;FORD FRANCE (FR); FORD MOTOR CO (GB)) 26 mars 1997 (1997-03-26) * revendication 1 *	1,5
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		B01D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
10 décembre 1999		Faria, C
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		
T : théorème ou principe de la base de l'invention E : document antérieur bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)